

アルキルピリジンイミン誘導体の二量体の合成とその置換基効果

(電機大工) ○岩崎 直也・松本 直人・佐藤 悠加・木戸 晶子・鈴木 隆之

Synthesis and Structures of Dimer of Alkylpyridinimine Derivatives

(Sch. Eng., Tokyo Denki Univ.) ○Naoya IWASAKI, Naoto MATSUMOTO, Yuka SATO, Akiko KIDO, Takayuki SUZUKI

Dimer structure of alkyl pyridinimine (PI) derivatives were synthesized, and studied their structure and substituent effect by means of spectroscopic and theoretical calculations. As a result, photodimer were obtained by UV irradiation from the hydrogen halide salts of the pyridineimines (1M2PI-HI, 1Bt2PI-HBr, 1Hex2PI-HBr), in which a methyl group (M), a butyl group (Bt), and a hexyl group (Hex) were introduced into the PI ring nitrogen as the substituents, and the yield and reaction time of the photodimers varied depending on the type of the substituent groups on the ring nitrogen of the PI. The results of NOESY spectra, the structures of photodimer were highly symmetric dimeric structure (spd-1R2PI-HX), independent of the substituents. In addition, another photodimer was obtained by UV irradiation from 1Bz2PI-HCl, in which a benzyl group (Bz) was introduced into the PI ring nitrogen as a substituent, it was considered to have a dimer structure different from that of spd-1R2PI-HX described above. It is theoretically considered that the optimized structure of these dimer compounds in the ground state yields a dimeric structure in which the PI skeletons overlap each other symmetrically and are bonded at two positions.

Keywords : Pyridinimine; Photodimerization reaction; Sbstituent Effect

ピリジンイミン類の環窒素にアルキル鎖を有するアルキルピリジンイミン類より、光照射による二量体の合成を行い、その構造と置換基効果について、分光学的および理論計算を用いて検討した。その結果、ピリジンイミン(PI)の1位環窒素にメチル基(M)、ブチル基(Bt)、ヘキシル基(Hex)が置換されたピリジンイミン類のハロゲン化水素塩(1M2PI-HI, 1Bt2PI-HBr, 1Hex2PI-HBr)からは、紫外線照射に伴い新たな化合物が得られ、アルキル鎖の違いに伴い、収率と反応速度が異なった。得られた化合物の構造について NOESY スペクトルを用いて検討したところ、構造は置換基に依らず対称性の高い二量体構造(sp-1R2PI-HX)であることが考えられた。さらに嵩高いベンジル基(Bz)を置換した 1Bz2PI-HCl から、紫外線照射に伴い新たな化合物が得られたが、その構造は先述の sp-1R2PI-HX とは異なる二量体構造であることが考えられた。つづいて、アルキル鎖を置換した PI 誘導体より得られた二量体化合物について DOSY スペクトルを用いて検討したところ、エチル基(E)が置換された 1E2PI-HI から得られた二量体における 2 位アミノ基の DOSY ピークの振る舞いは、他の二量体化合物からの DOSY ピークとは異なり、アミノ基の自由度が主鎖骨格部位よりも高くなることが示唆された。理論的考察からは、基底状態におけるこれら二量体化合物の最適化構造は、PI 骨格が互いに対称的に重なり合い、2ヶ所で結合した二量体構造が得られ、NOESY スペクトルの結果を支持するものと考えられた。